

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 283 296 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
12.02.2003 Patentblatt 2003/07

(51) Int Cl.7: D06N 3/04, D06N 3/14,  
D06N 3/18, D06N 3/00,  
D06M 15/256, D06M 15/564

(21) Anmeldenummer: 02017662.4

(22) Anmeldetag: 06.08.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 08.08.2001 EP 01119123

(71) Anmelder: ROTTA GmbH  
68169 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:  
• Ritter, Wolfgang  
67591 Offstein (DE)

• Delhey, Jürgen  
67269 Grünstadt (DE)  
• Knerr, Inge  
68309 Mannheim (DE)

(74) Vertreter: Kinzebach, Werner, Dr. et al  
Patentanwälte,  
Reitstötter, Kinzebach & Partner,  
Ludwigsplatz 4  
67059 Ludwigshafen (DE)

(54) **Textile Flächengebilde mit geringer Anschmutzneigung**

(57) Textiles Flächengebilde, umfassend einen flächigen textilen Träger, und wenigstens eine auf dem Träger angebrachte Beschichtung, die aufgebaut ist aus:

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, wenigstens eines feinteiligen Materials M, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen und
- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, eine Matrix, umfassend:

i) als Komponente i wenigstens ein fluorfreies, konventionelles polymeres Bindemittel B,

ii) als Komponente ii) wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs, wobei der Fluorgehalt der Komponente ii wenigstens 1 Gew.-%, beträgt,  
iii) gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente i zu Komponente ii im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt.

EP 1 283 296 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neuartige textile Flächengebilde, die wenigstens eine auf einem flächigen textilen Träger angebrachte Beschichtung aufweisen und die eine geringe Anschmutzneigung und einen sehr guten Selbstreinigungseffekt aufweisen.

[0002] Textilien neigen aufgrund ihrer Faserstruktur und der damit verbundenen hohen Oberfläche in besonderem Maße zum Anschmutzen. Ihre Reinigung gestaltet sich häufig problematisch und ist in vielen Fällen nicht möglich. Insbesondere technische Textilien, die im Außenbereich, z.B. als Zeltbahnen, Abdeckplanen, Markisen und der gleichen, oder als dekorative Textilien z.B. als textile Wandverkleidungen, Blenden, Rollos, Vorhänge oder Tischdecken eingesetzt werden, sind starken Verschmutzungen ausgesetzt und können in der Regel nur mit großem Aufwand gereinigt werden. Zur Verringerung ihrer Anschmutzneigung und zur Erleichterung ihrer Reinigung werden derartige Textilien häufig mit einer Soil-Release-Ausrüstung oder einer Oleophob-Ausrüstung versehen. Zu diesem Zweck werden häufig fluororganische Verbindungen oder fluororganische Polymere (Fluorcarbonwachse) eingesetzt (siehe z.B. K. Fischer et al. "Textile Auxiliaries" Kap. 7. und 8.2.5 in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> ed. on CD-ROM, sowie zu Oleophob-Ausrüstung: D. Lämmermann, *Melliand Textilber.* 72 (1991) 949-954; D. Lämmermann, *Melliand Textilber.* 74 (1993) 883-889; M. Wilhelm, *Int. Text. Bull.* 39 (1993) 57-60; R. E. Wiltgen, *Textilveredlung* 21 (1986) 384-389; R. Kleber: "Moderne Aspekte der textilen Oleophob-Ausrüstung," *TPI Text. Prax. Int.* 27 (1972) 499-503. Die auf diese Weise behandelten Textilien weisen eine geringere Schmutzempfindlichkeit gegenüber Ölen und Fetten auf. Die Anschmutzneigung gegenüber Staub aus der Luft und anderen partikulären Verschmutzungen lässt sich auf diese Weise jedoch nur unzureichend verbessern.

[0003] Textilien werden häufig auch mit einer hydrophoben Ausrüstung versehen, um die Wasserdurchlässigkeit des Gewebes im Hinblick auf die Verwendung der Textilien in Regen- und Sportbekleidung, Schutzbekleidung, als Abdeckplanen, in Zelten, Schirmen, Markisen, Tapeten, Tischdecken oder in anderen textilen Produkten, für die eine Wasserdichtigkeit gewünscht ist, zu unterbinden. Zu diesem Zweck werden häufig Wachse, Fettsäuresalze, quartäre Ammoniumverbindungen, Silikonharze und Fluorcarbonharze oder Mischungen davon eingesetzt. Ferner ist es bekannt, Textilien mit Polymerbeschichtungen zu versehen, um eine erhöhte Wasserdichtigkeit und Blickdichte zu erzielen. Hydrophobierte oder beschichtete Textilien weisen in der Regel keine verringerte Anschmutzneigung auf.

[0004] Verschiedentlich wurde von Oberflächen berichtet, die einerseits durch Wasser nicht benetzt werden und auf denen Schmutzpartikel nur eine geringe Haftung aufweisen. Derartige Oberflächen zeichnen sich zudem durch einen Selbstreinigungseffekt aus, d.h. die Schmutzpartikel werden durch bewegtes Wasser, z.B. durch abperlende Wassertropfen, von der Oberfläche abgespült, wobei eine mehr oder weniger vollständig gereinigte Oberfläche zurückbleibt. Dieser Effekt wird, da er von den Blättern der Lotuspflanze bekannt ist, auch als Lotus-Effekt bezeichnet (siehe Barthlott et al., *Biologie in unserer Zeit*, 28, Nr. 5, 314-322).

[0005] Die WO 96/04123 beschreibt Oberflächen, die eine künstliche Oberflächenstruktur besitzen, welche Erhebungen und Vertiefungen aufweist, wobei die Struktur insbesondere durch den Abstand von 5 bis 200 µm zwischen den Erhebungen und eine Höhe der Erhebungen von 5 bis 100 µm charakterisiert ist. Die Herstellung der Oberflächen erfolgt beispielsweise durch Aufbringen von Teflonpulver auf eine mit Klebstoff behandelte Fläche oder durch Aufprägen einer Struktur auf ein thermoplastisch verformbares hydrophobes Material. Derartige Oberflächen zeichnen sich angeblich dadurch aus, dass Staub oder andere partikuläre Verunreinigungen von den Oberflächen mittels Wasser abgespült werden können und demnach einen Selbstreinigungs- bzw. Lotus-Effekt zeigen.

[0006] Aus der US 3,354,022 sind ähnliche Oberflächen bekannt. Auch hier erfolgt die Herstellung der Oberfläche entweder durch Aufprägen einer Struktur oder durch Aufbringen von hydrophoben Partikeln, beispielsweise von Wachspartikeln, auf eine hydrophobe Oberfläche.

[0007] Außerdem wird eine Oberfläche beschrieben, die aus mit Wachs beschichtetem Glaspulver mit einer Korngröße von 3 bis 12 µm besteht.

[0008] Aus der JP 7328532-A ist ein Beschichtungsverfahren bekannt, bei dem man ein feinteiliges Material mit einer hydrophoben Oberfläche auf einen feuchten Lack aufbringt und diesen aushärtet. Hierbei werden wasserabstoßende Oberflächen erhalten.

[0009] Die WO 00/58410 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung schmutzabweisender Oberflächen, bei dem man aus einer Lösung, Dispersion oder Emulsion ein hydrophobes Material auf eine Oberfläche aufbringt, wobei das hydrophobe Material derart ausgewählt ist, dass es beim Verdampfen des Lösungs- oder Dispergiemittels unter Selbstorganisation eine Oberfläche bildet, die Erhebungen und Vertiefungen mit einem Abstand von 0,1 bis 200 µm und einer Höhe von 0,1 bis 100 µm aufweist und außerdem durch Detergenzien ablösbar ist.

[0010] Die im Stand der Technik beschriebenen Methoden zur Herstellung schwer benetzbarer Oberflächen mit Selbstreinigungseffekt sind entweder sehr aufwendig oder führen nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Erzeugung einer strukturierten Oberfläche durch Prägeverfahren ist aufwendig und kann nur bei planen Oberflächen wirtschaftlich eingesetzt werden. Eine Behandlung von Textilien ist auf diese Weise nicht möglich. Oberflächen, bei denen eine Strukturierung durch nachträgliches Aufbringen hydrophober Partikel erreicht wird, lassen sich häufig

schlecht reproduzieren und weisen nur eine geringe mechanische Stabilität auf. Zudem dürften auch diese Verfahren für Textilien kaum anwendbar sein. Textilien mit einem Selbstreinigungseffekt wurden im Stand der Technik bislang nicht beschrieben.

**[0011]** Eigene Untersuchungen der Anmelderin haben gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, durch Beschichten von textilen Trägern mit Zubereitungen aus feinteiligen Pulvern, welche eine spezielle Größenverteilung aufweisen, und Fluorcarbonwachsen, Textilien mit einem Selbstreinigungseffekt herzustellen. Derartige Ausrüstungen sind jedoch mechanisch instabil und weisen insbesondere nur eine geringe Abriebfestigkeit auf. Umgekehrt führt der Ersatz der Fluorcarbonwachs durch konventionelle Bindemittel, wie sie zur Beschichtung von Textilien üblicherweise eingesetzt werden, nicht zu Beschichtungen, die einen Selbstreinigungseffekt zeigen.

**[0012]** Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Textilien in einer Weise auszurüsten, dass sie nur eine geringe Anschmutzneigung und einen hohen Selbstreinigungseffekt zeigen und diese Eigenschaft auch bei mechanischer Belastung nicht verlieren. Außerdem sollten die Beschichtungen wasch- und reinigungsbeständig sein. Insbesondere sollten die Beschichtungen abriebfest sein.

**[0013]** Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Beschichtungen gelöst, welche wenigstens 50 Gew.-% eines feinteiligen, zur Filmbildung nicht geeigneten Materials M, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen, und eine ausreichende Menge eines polymeren Bindemittels als Matrixbildner enthalten, wenn das die Matrix bildende Bindemittel wenigstens ein konventionelles polymeres Bindemittel als Komponente i und wenigstens ein Fluorcarbonpolymeres oder eine Mischung davon mit einem Kohlenwasserstoffwachs als Komponente ii enthält, wenn das Mengenverhältnis von konventionellem Bindemittel zu Komponente ii im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt.

**[0014]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit textile Flächegebilde, umfassend einen flächigen textilen Träger, und wenigstens eine auf dem Träger angebrachte Beschichtung, die aus den folgenden Bestandteilen aufgebaut ist:

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, wenigstens eines feinteiligen Materials M, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen und
- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, eine Matrix, umfassend:
  - i) als Komponente i wenigstens ein fluorfreies, konventionelles polymeres Bindemittel B,
  - ii) als Komponente ii wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs, wobei der Fluorgehalt der Komponente ii wenigstens 1 Gew.-% beträgt, und
  - iii) gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Matrix,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente i zu Komponente ii im Bereich von 1:2 bis 100:1, vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 50:1 und insbesondere im Bereich von 2:1 bis 20:1 liegt.

**[0015]** Als teilchenförmiges Material können grundsätzlich alle Materialien eingesetzt werden, deren Teilchen das obige Kriterium des Durchmessers erfüllen und die bei der Herstellung der Beschichtung ihre Form weitgehend beibehalten, d.h. die nicht schmelzen oder zerfließen. Bevorzugt weisen wenigstens 80 % der Teilchen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 50 µm und insbesondere im Bereich von 1 bis 20 µm auf. Der mittlere Teilchendurchmesser (Gewichtsmittel, bestimmt über Sieblinie) liegt in der Regel unterhalb 50 µm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 µm, insbesondere im Bereich von 1 bis 10 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 µm. Die Teilchen weisen vorzugsweise eine kompakte Struktur, d.h. eine nicht poröse Struktur und insbesondere eine kugelige oder ellipsoide Struktur auf, wobei das Verhältnis von maximalem Durchmesser zu minimalem Durchmesser üblicherweise einen Wert von 3:1 nicht überschreitet. Ihre Oberfläche kann glatt oder unregelmäßig geformt sein. Beispiele für geeignete Materialien können sowohl organischer Natur sein, z.B. Kartoffelstärke, oder anorganischer, z.B. oxidischer Natur sein. Beispiele für letztere sind Quarzmehle und Quarzfeinstmehle, z.B. die unter den Marken Dorsilit® und Mikro-Dorsilit® vertriebenen Produkte der Fa. Dörfner, Hirschau, Deutschland, Glaskugeln und Glashohlkugeln, z.B. die unter der Bezeichnung Spheriglas® vertriebenen Produkte der Fa. Potters-Ballotoni, Kirchheim-Boland, Kaolin-Pulver, z.B. die unter der Bezeichnung KAOLINS vertriebenen Produkte der Fa. Dörfner, Kieselgur, z.B. die unter den Bezeichnungen SEITZ Extra der Fa. SEITZ Filter Werke GmbH vertriebenen Produkte.

**[0016]** Der Anteil des feinteiligen Materials M an der Beschichtung beträgt vorzugsweise 55 bis 75 Gew.-% und insbesondere 60 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung. Hierdurch wird eine optimale Schmutzabweisung bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit der Beschichtung erreicht. Vorzugsweise beträgt die Auflage an feinteiligem Material M in den erfindungsgemäßen Beschichtungen wenigstens 10 g/m<sup>2</sup> z.B. 10 bis 150 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 20 bis 100 g/m<sup>2</sup>.

**[0017]** Die Beschichtungsstärke (Auflage) beträgt in der Regel wenigstens 10 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 10 bis 200 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 15 bis 150 g/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt 20 bis 120 g/m<sup>2</sup>. Höhere Auflagen sind in der Regel nicht

erforderlich, führen jedoch nicht zu einer Abnahme des Selbstreinigungseffektes.

**[0018]** Als Komponente i kommen grundsätzlich alle im Wesentlichen fluorfreien polymeren Bindemittel in Betracht, die üblicherweise zum Beschichten von Textilien eingesetzt werden. Die Art des polymeren Bindemittels richtet sich dabei nach dem beabsichtigten Verwendungszweck des Flächengebildes. Sofern das Flächengebild flexibel sein soll, wählt man vorzugsweise unvernetzte Polymere oder Polymere mit einem niedrigen Vernetzungsgrad; wünscht man hingegen eine eher starre Formgebung, so wird man vorzugsweise höher vernetzbare Polymere als Bindemittel B verwenden.

**[0019]** Es ist bevorzugt, wenn das polymere Bindemittel B in der Zubereitung eine Glasübergangstemperatur  $T_G$  im Bereich von  $-40$  bis  $+100$  °C, vorzugsweise  $-30$  bis  $+60$  °C, insbesondere  $-20$  bis  $+40$  °C, aufweist. Werden als Bindemittel B Polyurethane eingesetzt, wird die Glasübergangstemperatur vorzugsweise eher niedriger, z.B. im Bereich von  $-30$  bis  $+40$  °C, insbesondere im Bereich von  $-20$  bis  $+20$  °C, liegen.

**[0020]** Der Anteil der Komponente i (Polymer und gegebenenfalls Vernetzer) liegt in der Regel bei wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 15 Gew.-% und insbesondere wenigstens 20 Gew.-%, z.B. 10 bis 49,5 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung.

**[0021]** Als Komponente i werden solche Bindemittel B bevorzugt, die selbstvernetzend sind. Hierunter versteht der Fachmann Polymersysteme, vorzugsweise auf Basis wässriger Polymerdispersionen, die beim Trocknen der Beschichtung intra- und/oder intermolekulare Vernetzungsreaktionen eingehen. Die Vernetzungsreaktionen werden bekanntermaßen dadurch bewirkt, dass die Polymere entweder unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, die miteinander unter Ausbildung ionischer oder kovalenter Bindungen reagieren, oder dadurch, dass das Bindemittel ein Polymer mit funktionellen Gruppen und einen niedermolekularen oder oligomeren Vernetzer oder ein mehrwertiges Metallsalz umfasst, wobei der Vernetzer wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweist, welche mit den funktionellen Gruppen des Polymeren reagieren können. Geeignete reaktive Gruppen in Polymeren sind z.B. Carboxylgruppen, die beispielsweise mit Hydroxyl-, Amino-, Epoxy- oder Aziridgruppen oder mit mehrwertigen Metallionen wie  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  reagieren; Hydroxylgruppen, die mit Carboxyl-, Isocyanat-, Epoxid-, Anhydrid- oder Aldehyd-Gruppen reagieren; Aldehyd- oder Ketogruppen, die mit Aminen oder Hydraziden reagieren; N-Methylolamin-, N-Methylolamid- und Hydroxymethylamino-Gruppen, die mit sich selber reagieren; Isocyanatgruppen, die auch reversibel blockiert (verkappt) sein können, z.B. mit Phenolen, t-Butanol, 1,3-Diketonen, Malonestern, cyclischen Amiden wie Caprolactam, Nitrilen, Aldehyden oder Oximen, und die mit Aminogruppen, OH-Gruppen und dergleichen reagieren können. Die theoretische Vernetzungsdichte in den selbstvernetzenden Bindemitteln, d.h. die molare Anzahl der Vernetzungspunkte, die bei vollständiger Reaktion der reaktiven Gruppen auf dem Polymer entstehen und die der Hälfte der funktionellen Gruppen auf dem Polymer entspricht, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 2 mol/kg Polymer und gegebenenfalls Vernetzer und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 mol/kg.

**[0022]** Beispiele für geeignete Vernetzer sind die nachstehend genannten Di- oder Polyole; primäre oder sekundäre Diamine, vorzugsweise primäre Diamine, z.B. Alkyldiamine wie Hexamethyldiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, N,N-Bis[(aminopropyl)amino]-ethan, 3,6-Dioxaoctandiamin, 3,7-Dioxanonandiamin, 3,6,9-Trioxaundecandiamin oder Jeffamine, (4,4'-Diaminodicyclohexyl)methan (4,4'-Diamino-3,3-dimethyldicyclohexyl)methan; Aminoalkohole wie Ethanolamin, Hydroxypropylamin; ethoxilierte Di- und Oligoamine; Dihydrazide von aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren wie Adipinsäuredihydrazid; Dialdehyde wie Glyoxal; teilweise oder vollständig O-methylierte Melamine, sowie Verbindungen oder Oligomere, die im Mittel 2 oder mehr, vorzugsweise 3 oder mehr Isocyanatgruppen oder reversibel blockierte Isocyanatgruppen aufweisen. Selbstvernetzende Polymerdispersionen, die keine externen Vernetzer benötigen, weisen z.B. OH-Gruppen in Kombination mit Carboxyl- oder Anhydridgruppen, oder N-Methylolamid-Gruppen auf.

**[0023]** Bevorzugt werden als Komponente i Mischungen aus einem Polymer, das reaktive Gruppen aufweist, und einem dazu komplementären Vernetzer eingesetzt. In diesem Fall wird das Mengenverhältnis von Vernetzer zu Polymer so bemessen, dass das Molverhältnis der reaktiven Gruppen im Polymer zu den reaktiven Gruppen im Vernetzer in der Regel im Bereich von 1:10 bis 10:1 und vorzugsweise im Bereich von 3:1 bis 1:3 liegt. Üblicherweise liegt das Gewichtsverhältnis von Polymer zu Vernetzer im Bereich von 100:1 bis 1:1 und insbesondere im Bereich von 50:1 bis 5:1.

**[0024]** Geeignete Polymere, die als Bindemittel B bei der Beschichtung von Textilien eingesetzt werden, sind dem Fachmann bekannt, z.B. aus D. Distler "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH, Weinheim, 1999, S. 171 ff. und dort zitierte Literatur.

**[0025]** Beispiele für geeignete Bindemittel B sind selbstvernetzende oder vernetzbare Polymere auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere wie:

- Acrylatharze (Reinacrylate);
- Styrolacrylate;
- Styrol/Butadien-Copolymerisate;

- Polyvinylester, insbesondere Polyvinylacetate;
- Vinylester-Olefin-Copolymere; sowie
- Vinylester-Acrylat-Copolymere.

**[0026]** Unter Acrylatharzen versteht der Fachmann Homo- oder Copolymere von Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern, gegebenenfalls mit weiteren ethylenisch ungesättigten Comonomeren sowie gegebenenfalls ethylenisch ungesättigten Hilfsmonomeren, z.B. ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, deren Amiden wie (Meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, (Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bzw. deren Ammonium-, Natrium- oder Kaliumsalze, kationische bzw. kationogene Monomeren wie Amino-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl(meth)acrylamid, N, N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl (meth) acrylamide, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl(meth)acrylate und deren Quaternisierungsprodukte wie die Methosulfate oder Methylhalogenide und/oder Hydroxyalkyl(meth)acrylate. Beispiele für (Meth)acrylester sind die C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester, insbesondere die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl- und die 2-Ethylhexylester der Acryl- und Methacrylsäure. Unter Styrolacrylaten versteht der Fachmann dementsprechend Copolymere aus Styrol mit wenigstens einem Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und gegebenenfalls weiteren Monomeren, z.B. den vorgenannten Hilfsmonomeren. Unter dem Begriff Styrol-Butadien Copolymere versteht der Fachmann Copolymere des Butadiens mit Styrol, die gegebenenfalls die vorgenannten Hilfsmonomere und/oder gegebenenfalls Acrylnitril und/oder Methacrylnitril einpolymerisiert enthalten.

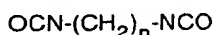
**[0027]** Unter Polyvinylestern versteht der Fachmann die Homo- und Copolymere von Vinylestern aliphatischer C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren, insbesondere von Vinylacetat, gegebenenfalls mit weiteren Comonomeren z.B. Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat und/oder Acrylnitril, und gegebenenfalls den oben genannten Hilfsmonomeren. Polyvinylester, die C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefine wie Ethylen einpolymerisiert enthalten, werden auch als Vinylester-Olefin-Copolymere bezeichnet. Polyvinylester, die Ester monoethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren einpolymerisiert enthalten, werden als Vinylester-Acrylate bezeichnet.

**[0028]** Derartige Copolymere sind z.B. in Form wässriger Polymerlatices, im Handel erhältlich, z.B. unter den Bezeichnungen ACRONAL, STYROFAN, BUTOFAN (BASF-AG), MOWILITH, MOWIPLUS, APPRETAN (Clariant), VINNAPAS, VINNOL (WACKER).

**[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem polymeren Bindemittel B um ein Polyurethan, insbesondere um ein Polyurethan mit Polyesterstrukturen (im Folgenden Polyesterurethan). Bevorzugt wird das Polyurethan in Form einer wässrigen Polyurethandispersion eingesetzt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um ein vernetzbares oder um ein selbstvernetzendes Polyurethan.

**[0030]** Polyurethane sind bekanntermaßen Additionsprodukte aus wenigstens einer Isocyanat-Komponente, die wenigstens ein Diisocyanat umfasst, und wenigstens einer Polyol-Komponente, die wenigstens ein Diol umfasst. Darüber hinaus kann die Isocyanat-Komponente auch höherfunktionelle Isocyanate, z. B. Triisocyanate oder oligomere Isocyanate, die im Mittel mehr als 2 und vorzugsweise 3, 4 oder mehr Isocyanatgruppen aufweisen, umfassen. Die Polyolkomponente kann auch höherfunktionelle Polyole oder oligomere Polyole mit im Mittel mehr als 2 OH-Gruppen, vorzugsweise 3, 4 und mehr OH-Gruppen umfassen.

**[0031]** Geeignete Diisocyanate sind aromatische Diisocyanate wie 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und Isomerengemische davon, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI), sowie aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate, wie Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat (H<sub>12</sub>MDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethylendiisocyanat sowie Gemische davon. Bevorzugte Diisocyanate sind aliphatischer oder cycloaliphatischer Natur. Insbesondere sind Diisocyanate der allgemeinen Formel



mit  $n = 2$  bis  $8$  und insbesondere  $4$  bis  $6$  bevorzugt. Zu den bevorzugten Diisocyanaten zählen Hexamethylendiisocyanat (HMDI) und Isophorondiisocyanat. Beispiele für höherfunktionelle Isocyanate sind Triisocyanate wie Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, die partielle Kondensationsprodukte der obengenannten Diisocyanate wie die Cyanurate und Biurethe der vorgenannten Diisocyanate sowie Oligomere, die durch gezielte Reaktion von Diisocyanaten oder von semiblockierten Diisocyanaten mit Polyolen, welche im Mittel mehr als 2 und vorzugsweise wenigstens 3 OH-Gruppen je Molekül aufweisen, erhältlich sind.

**[0032]** Der Anteil der Polyisocyanat-Komponente an den Bestandteilen, welche das Polyurethan bilden, liegt in der Regel im Bereich von  $5$  bis  $60$  Gew.-% und insbesondere  $10$  bis  $40$  Gew.-%. Der Anteil an Diisocyanat, bezogen auf das Gewicht der Polyisocyanat-Komponente beträgt in der Regel wenigstens  $60$  Gew.-% und insbesondere wenigstens  $80$  Gew.-%.

**[0033]** Geeignete Diole sind Glykole mit vorzugsweise  $2$  bis  $25$  Kohlenstoffatomen. Hierzu zählen 1,2-Ethandiol,

1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,6-Dimethylolcyclohexan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan (Bisphenol B) oder 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol C).

**[0034]** Weitere mögliche Bestandteile der Polyol-Komponente sind dreiwertige (Triole) und höherwertige, niedermolekulare Alkohole. Sie weisen in der Regel 3 bis 25, vorzugsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Hierzu zählen Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit und deren Alkoxyolate.

**[0035]** Zu den Diolen und höherwertigen Polyolen zählen weiterhin lineare oder verzweigte Oligomere und Polymere, die wenigstens 2, vorzugsweise an ihren Termini angeordnete OH-Gruppen aufweisen. Beispiele hierfür sind Polyesterpolyole, Polycarbonat-Polyole und Polyetherpolyole. Hierunter bevorzugt sind lineare Oligomere und Polymere. Das zahlenmittlere Molekulargewicht dieser Komponente liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 20000 Dalton. Bevorzugt ist die oligomere Komponente aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Bausteinen aufgebaut.

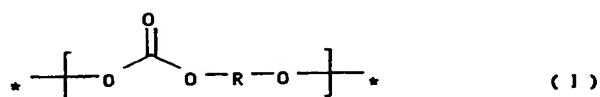
**[0036]** Der Anteil oligomerer Polyole an den das Polyurethan bildenden Komponenten liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.-% und insbesondere 25 bis 85 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der das Polyurethan bildenden Komponenten. Der Anteil an niedermolekularen Alkoholen beträgt in der Regel nicht mehr als 60 Gew.-%, z.B. 1 bis 60 Gew.-% und häufig bis 30 Gew.-% oder bis 20 Gew.-%.

**[0037]** Unter Polyetherolen versteht man sowohl lineare als auch verzweigte Polyether, die pro Molekül im Mittel wenigstens 2, vorzugsweise an ihren Termini angeordnete Hydroxylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind aliphatische Polyesterpolyole, d.h. Polyetherpolyole die aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Bausteinen aufgebaut sind.

In der Regel erhält man Polyetherpolyole durch Polymerisation von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls mit einem Starter. Als Alkylenoxid seien beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- und 2,3-Butylenoxid, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid genannt. Als Startermolekül kommen z. B. Wasser, niedermolekulare Di- oder Polyole, z.B. die zuvor genannten Glykole, oligomere Alkohole, Polyetherole sowie Polyesterole in Betracht. Beispiele für geeignete Starter sind insbesondere Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Bisphenol A, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit. Polyetherpolyole mit nur zwei Hydroxyendgruppen erhält man bei Verwendung von difunktionellen Startern wie Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol sowie bifunktionellen Oligoalkylenoxiden. Polyetherole sind ferner durch kationische Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, zugänglich. Besonders bevorzugte Polyetherpolyole sind Polyetherdirole, hierunter besonders bevorzugt Polyethylenoxid, Polypropylenoxid sowie statistische und Blockcopolymere von Ethylenoxid mit Propylenoxid. Der Polymerisationsgrad der Polyetherole liegt in der Regel im Bereich von ca. 5 bis 200. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polyethersequenz beträgt insbesondere 500 bis 5000 g/mol.

Unter Polyesterpolyolen versteht man sowohl lineare wie auch verzweigte Polyester mit wenigstens zwei, vorzugsweise endständigen OH-Gruppen. Ihr Molekulargewicht liegt insbesondere im Bereich von 800 bis 20000, speziell im Bereich von 1000 bis 10000 g/mol. Geeignete Polyesterole lassen sich z. B. durch Polykondensation aliphatischer, cycloaliphatischer und aromatischer Di-, Tri- und/oder Polycarbonsäuren bzw. esterbildender Derivate wie Anhydride oder Chloride mit den vorstehend erwähnten Di- und/oder Polyolen und/oder Polyetherolen herstellen, wobei die Alkohol-Komponente im Überschuss eingesetzt wird, d. h. das Molverhältnis von OH-Gruppen zu Säuregruppen beträgt mehr als 1:1, z. B. 1,1:1 bis 2:1. Geeignete Carbonsäuren sind z. B. aliphatische Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Cyclohexandicarbonsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure. Bevorzugt sind Polyesterdirole, die durch Kondensation von Dicarbonsäuren mit Diolen erhältlich sind. Polyesterpolyole können auch durch Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen mit den vorstehend genannten Di- bzw. Polyolen hergestellt werden. Geeignete Lactone sind beispielsweise solche mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton und  $\epsilon$ -Caprolacton. Geeignete Hydroxycarbonsäuren sind  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxybuttersäure, Mandelsäure, die auch in Form ihrer Lactide vorliegen können oder  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren,  $\gamma$ -Hydroxycarbonsäuren,  $\delta$ -Hydroxycarbonsäuren bzw.  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren wie  $\omega$ -Valeriansäure. Bevorzugt sind aliphatische Polyesterpolyole, d.h. die Bausteine, welche den Polyester bilden sind unter aliphatischen und cycloaliphatischen Bausteinen ausgewählt.

Unter Polycarbonatpolyolen versteht man solche Polycarbonate die pro Molekül im Mittel wenigstens 2, z.B. 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise an ihren Termini angeordnete Hydroxylgruppen aufweisen und die im wesentlichen, i.d.R. zu mehr als 80 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 90 Gew.-%, aus Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel I



aufgebaut sind. In Formel I steht R für einen bivalenten organischen Rest, der in der Regel 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist und durch ein oder mehrere z.B. 1, 2, 3 oder 4 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann. R leitet sich vorzugsweise von einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diol ab. Derartige Polycarbonatpolyole werden üblicherweise als aliphatische Polycarbonatpolyole bezeichnet. Beispiele für geeignete aliphatische Diolen sind

5 lineare oder verzweigte Alkylenglykole mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, z.B. lineare Alkylenglykole der Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  mit  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$  oder 8, vorzugsweise 3, 4, 5, 6 oder 7, Alkylsubstituierte  $\alpha, \omega$ -Alkandiole mit 3 bis 20 C-Atomen wie Propylenglykol, Neopentylglykol und dergleichen, Oligomere wie Di- Tri- und Tetraethylenglycol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol,  $\text{HO}-((\text{CH}_2)_4\text{O})_m\text{H}$  mit  $m = 2, 3, 4$  oder 5, weiterhin cycloaliphatische Diolen, z. B. Cylohexan-1,4-diol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan oder 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan.

10 Das Polycarbonatpolyol kann auch eine oder mehrere, z.B. 1, 2 oder 3 Verzweigungstellen aufweisen, die sich von mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, oder von Zuckeralkoholen wie Sorbit ableiten. In Abhängigkeit von der Anzahl der Verzweigungstellen und der Funktionalität des Alkohols weist das resultierende Polycarbonatpolyol eine Hydroxyfunktionalität  $> 2$  auf.

[0038] Da die Polyurethane zur Herstellung der Beschichtung bevorzugt in Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt werden, weisen sie in der Regel polare funktionelle Gruppen auf, insbesondere ionogene und/oder ionischen Gruppen, wie Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, Phosphorsäuregruppen, den Alkalimetall- und Ammoniumsalzen davon, Aminogruppen, quaternären Aminogruppen, sowie Polyethergruppen. Die Einführung dieser funktionellen Gruppen in das Polyurethan erfolgt in der Regel durch Verwendung entsprechend mit anionischen bzw. anionogenen oder kationischen bzw. kationogenen Gruppen substituierter Verbindungen, die wenigstens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen aufweisen, bei der Herstellung der Polyurethane. Der Anteil derartiger Bausteine, bezogen auf die Gesamtmenge der das Polyurethan bildenden Komponenten, liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%.

[0039] Geeignete Verbindungen mit polaren funktionellen Gruppen sind beispielsweise anionisch modifizierte Di- oder Polyole wie die Reaktionsprodukte von Dicarbonsäuren, die zusätzlich wenigstens eine Phosphonsäuregruppe, Sulfonsäuregruppe oder Sulfonatgruppe aufweisen, mit den vorstehend erwähnten Diolen. Die Dicarbonsäurekomponente umfasst z.B. Sulfobernsteinsäure, 4-Sulfophthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäure, Sulfoterephthalsäure, 4-Sulphonaphthalin-2,7-dicarbonsäure, 5-(4-Sulphophenoxy)-terephthalsäure sowie die entsprechenden Salze. Zu den anionisch modifizierten Diolen zählen auch die Diesterdiole von Tri- oder Tetracarbonsäuren mit den zuvor genannten Diolen. Als Tri- oder Tetracarbonsäuren kommen beispielsweise 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Citronensäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure), 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (Trimellithsäure), 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure (Pyromellithsäure). Zu den anionisch funktionalisierten Diolen zählen weiterhin lineare oder verzweigte Diolen, die aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch sein können und die eine anionische funktionelle Gruppe tragen. Beispiele hierfür sind Dimethylolpropionsäure (Bis-2,2-(hydroxymethyl)propionsäure), 2-Sulfo-1,4-butandiol, 2,5-Dimethyl-3-sulfo-2,5-hexandiol sowie deren Salze, insbesondere deren Natrium- und Kaliumsalze. Geeignete anionisch modifizierte Verbindungen sind weiterhin entsprechend substituierte Aminoalkohole und Diamine, z.B. Ethylendiamin-N-essigsäure, Ethylendiamin-N-propionsäure, N-(Sulfonatoethyl)-ethylendiamin, deren Salze, insbesondere deren Natrium- und Kaliumsalze.

[0040] Geeignete Verbindungen mit polaren funktionellen Gruppen sind weiterhin kationogen modifizierte Verbindungen. Unter kationogen versteht man hier und im Folgenden kationische Gruppen sowie Gruppen, die durch Modifizierung, z.B. Protonierung oder Alkylierung (Quaternisierung) in eine kationische Gruppe überführt werden können. Beispiele hierfür sind kationogen modifizierte Di- oder Polyole, kationogen modifizierte Di- oder Polyamine und Aminoalkohole wie N,N-Bis(hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -alkyl)amine, die am Stickstoff einen oder zwei weitere Reste, z.B. einen Arylrest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylrest oder einen Aryl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkylrest aufweisen können, weiterhin Hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -alkylpiperazine Bis(hydroxy- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -alkyl)piperazine, N-(Amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -alkyl)piperazine und N,N'-Bis(amino- $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -alkyl)piperazine und deren Quaternisierungsprodukte.

[0041] Das Polyurethan kann außerdem noch reaktive funktionelle Gruppen aufweisen, die eine nachträgliche Vernetzung des Polyurethans erlauben. Hierzu zählen die obengenannten reaktiven Gruppen, insbesondere OH-Gruppen, Carboxylat-Gruppen, verkappte Isocyanatgruppen, Aminogruppen. Häufig wird man ein Polyurethan verwenden, dass noch freie OH-Gruppen als reaktive Gruppen aufweist. In der Regel beträgt der Anteil der reaktiven funktionellen Gruppen 0,1 bis 2 mol/kg Polymer.

[0042] Die Einführung der reaktiven Gruppen kann beispielsweise durch Umsetzung von Polyurethanen, welche freie oder reversibel blockierte Isocyanatgruppen aufweisen, mit Verbindungen, die sowohl eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppe als auch eine weitere der oben genannten reaktiven funktionellen Gruppen aufweisen, erfolgen. Ebenso ist es möglich, OH-Gruppen oder Isocyanatgruppen enthaltende Polyurethane durch gezielte Kondensation von Polyol- mit Polyisocyanat-Komponenten herzustellen, die entweder neben den Diolen höherwertige Polyole oder neben den Diisocyanate höherwertige Isocyanate enthalten, so dass bei der Herstellung ein Überschuss an OH-Gruppen oder ein Überschuss an Isocyanatgruppen (bzw. an verkappten Isocyanatgruppen) bezogen auf die erforderliche Stöchiometrie eingesetzt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt



man vernetzbare Polyurethane ein, insbesondere Polyesterurethane als Bindemittel B ein, die noch freie OH-Gruppen aufweisen.

[0043] Die als Komponente i eingesetzten Polyurethane sind für die Beschichtung von Textilien bekannt (siehe z.B. J. Hemmrich, Int. Text. Bull. 39, 1993, Nr.2, S. 53-56; "Wässrige Polyurethan-Beschichtungssysteme" Chemiefasern/ Textilind. 39 91 (1989) T149, T150; W. Schröer, Textilveredelung 22, 1987, S. 459-467) und im Handel erhältlich, z.B. unter den Handelsbezeichnungen Alberdingk® der Fa. Alberdingk, Impranie® der Fa. BAYER AG, Permutex® der Fa. Stahl, Waalwijk, Niederlande, der Fa. BASF Aktiengesellschaft oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in "Herstellverfahren für Polyurethane" in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band E 20/Makromolekulare Stoffe, S. 1587, D. Dietrich et al., Angew. Chem. 82 (1970), S. 53 ff., Angew. Makrom. Chem. 76, 1972, 85 ff. und Angew. Makrom. Chem. 98, 1981, 133-165, Progress in Organic Coatings, 9, 1981, S. 281-240, bzw. Römpf Chemielexikon, 9. Auflage, Band 5, S. 3575 beschrieben werden.

[0044] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Bindemittel B eine Mischung aus einem Hydroxylgruppen aufweisenden Polyurethan, insbesondere einem Polyether- oder Polyesterurethan, und einem Isocyanat-Vernetzer, der freie oder blockierte Isocyanatgruppen aufweist, eingesetzt.

[0045] Als Komponente ii kommen grundsätzlich alle fluororganischen Polymere und deren Mischungen mit Wachsen in Betracht, wie sie üblicherweise zur Ausrüstung von Textilien eingesetzt werden. Der Anteil an organischem Fluor in der Komponente ii liegt erfindungsgemäß bei wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 2 Gew.-%, z. B. im Bereich von 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 2 bis 15 Gew.-%.

[0046] In der Regel weist das fluororganische Polymer FP als fluororganischen Bestandteil Fluorkohlenwasserstoffgruppen der Formel I auf:



worin

m für 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8 und n für 0 bis 5, vorzugsweise für 1, 2, 3 oder 4 stehen.

[0047] Bei den fluororganischen Polymeren handelt es sich in der Regel um Homo- oder Copolymere von fluororganischen Monomeren der Formel A:



worin

m und n die bevorzugt angegebenen Bedeutungen aufweisen,

X für ein Sauerstoffatom, oder eine Carboxylgruppe steht und

R für eine ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit vorzugsweise 2 bis 8 C-Atomen und gegebenenfalls weiteren Heteroatomen steht.

[0048] In Formel A steht R für Vinyl, Allyl, Methallyl und 1-Propen-2-yl. Insbesondere steht X-R für Acryloxy oder Methacryloxy.

[0049] Neben den Monomeren A kann das fluororganische Polymer eines oder mehrere, davon verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere einpolymerisiert enthalten. Üblicherweise umfassen die Comonomere wenigstens ein elektrisch neutrales, vorzugsweise in Wasser nicht oder nur begrenzt lösliches Comonomer B (Löslichkeit bei 25 °C < 1 g/l) und gegebenenfalls eines oder mehrere in Wasser lösliche, vorzugsweise ionische bzw. ionisierbare Monomere C.

[0050] Der Anteil einpolymerisierter Monomere A an der Gesamtmasse des Polymeren FP liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 10 bis 30 Gew.-%. Der Anteil der Monomere B liegt in der Regel im Bereich von 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 70 bis 90 Gew.-%. Der Anteil der Monomere C liegt in der Regel im Bereich von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 8 Gew.-%.

[0051] Zu den Monomeren B zählen die Ester ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkanolen, die Vinyl- und die Allylester von gesättigten aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid,



1-Olefine wie Ethylen, Propen, 1-Buten, Isobuten, n-Hexen und dergleichen sowie vinylaromatische Monomere wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Chlorstyrole. Vorzugsweise umfassen die Monomere B wenigstens ein Monomere B1 mit einem  $C_6$ - $C_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest, z.B. ein  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylacrylat, ein  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylmethacrylat und/oder ein Vinyl- $C_7$ - $C_{24}$ -alkanoat, und gegebenenfalls ein oder mehrere davon verschiedene Monomere B2, z.B. ein oder mehrere  $C_1$ - $C_5$ -Alkylacrylate,  $C_1$ - $C_5$ -Alkylmethacrylate, Vinyl- $C_2$ - $C_6$ -alkanoate, Vinylhalogenide oder vinylaromatische Verbindungen. Bevorzugte Monomere B1 sind die  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylacrylate und  $C_6$ - $C_{24}$ -Alkylmethacrylate wie Lauryl(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat. Bevorzugtes Monomere B2 sind die Vinylhalogenide. Die Monomere B1 machen in der Regel 20 bis 99 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und die Monomere B2 0 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% aus.

**[0052]** Die Polymere FP werden häufig in Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt und enthalten dann zu ihrer Stabilisierung ionische oder ionogene Monomere C einpolymerisiert. Geeignete Monomere C können sowohl anionischer Natur sein, z.B. ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, (Meth)acrylamido-2-methylpropansulfonsäure bzw. deren Ammonium-, Natrium- oder Kaliumsalze, als auch kationogener bzw. kationischer Natur wie Amino- $C_2$ - $C_4$ -alkyl (meth) acrylamid, N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino- $C_2$ - $C_4$ -alkyl (meth) acrylamide, N,N-Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylamino- $C_2$ - $C_4$ -alkyl-(meth)acrylate, bzw. deren Umsetzungsprodukte mit Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylhalogeniden oder Alkylsulfaten. Daneben oder anstelle dessen können die Polymer FP auch Amide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid, oder Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkylester ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, z.B. Hydroxy- $C_2$ - $C_4$ -alkyl(meth)acrylate einpolymerisiert enthalten.

**[0053]** Als weiteren Bestandteil kann die Komponente ii auch ein oder mehrere hydrophobe Wachse als Extender enthalten, sofern der Gesamtgehalt an organischem Fluor einen Wert von 1 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-%, nicht unterschreitet.

**[0054]** In der Regel handelt es sich bei den hydrophoben Wachsen um Substanzen, deren Filme eine Oberflächenspannung im Bereich von 20 bis 50 mN/m aufweisen (bestimmt z. B. nach der Methode des hängenden Tropfens, siehe S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Decker Inc., New York 1982, S. 266-268). Beispiele hierfür sind pflanzliche Wachse, Mineralwachse, petrochemische Wachse, chemisch modifizierte Wachse, z. B. Montanesterwax, synthetische Wachse, z. B. Polyethylenwax, und Polymere mit langkettigen Alkylgruppen ( $C_{10}$ - $C_{30}$ ), z. B. Polybehenylacrylate, Polystearylacrylate und dergleichen. Der Anteil an Wachs in der Komponente ii beträgt häufig 10 bis 90 Gew.-%, der Anteil an fluororganischem Polymer dementsprechend 10 bis 90 Gew.-%.

**[0055]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können so ausgestaltet sein, dass das konventionelle Polymer B und die Komponente ii gleichmäßig über den Beschichtungsquerschnitt verteilt sind. Die Komponente ii kann auch auf einer ersten Basisbeschichtung angeordnet sein, die im Wesentlichen aus dem feinteiligen Material M und dem fluorfreien polymeren Bindemittel B und gegebenenfalls anderen üblichen Hilfsmitteln aufgebaut ist. Unter einer gleichmäßigen Verteilung sollen auch inhomogene Verteilungen verstanden werden, in denen die verschiedenen Phasen keine Schichten ausbilden. Die Art der Anordnung der Beschichtung ergibt sich in üblicher Weise durch die Art des Beschichtungsverfahrens, wie weiter unten erläutert wird.

**[0056]** Die zweischichtige Anordnung ermöglicht es, den Anteil der Komponente ii an der Beschichtung sehr gering zu halten, z.B. im Bereich von 0,2 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-%, ohne dass der Selbstreinigungseffekt verloren geht. Selbstverständlich kann der Anteil der Komponente ii auch oberhalb 1 Gew.-% liegen, z.B. im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%. Sofern die Beschichtung die Komponente ii in mehr oder weniger homogener Verteilung enthält, liegt der Anteil der Komponente ii an der Beschichtung vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 2 bis 20 Gew.-%. Bevorzugt werden solche Beschichtungen, worin die pro Fläche eingesetzte Menge an Komponente ii wenigstens 0,2 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise wenigstens 0,5 g/m<sup>2</sup> und insbesondere wenigstens 1 g/m<sup>2</sup> beträgt, wobei in der Regel Auflagen von nicht mehr als 40 g/m<sup>2</sup>, insbesondere nicht mehr als 30 g/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt nicht mehr als 20 g/m<sup>2</sup> aus Kostengründen bevorzugt sind.

**[0057]** Neben den vorgenannten Bestandteilen können die Beschichtungen übliche Zusätze enthalten, wie sie bei konventionellen Beschichtungszusammensetzungen für Textilien eingesetzt werden und die sich z.T. aus den zur Herstellung der Beschichtungen eingesetzten Stoffe ergeben und/oder die sich in bekannter Weise nach dem Anwendungszweck richten. Hierzu zählen Farbmittel sowie Hilfsmittel z.B. UV-Stabilisatoren, Dispergierhilfsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Verdicker, Entschäumer, Mittel zur Einstellung des pH-Wertes, Flammenschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsmittel. Die Beschichtungen können die vorgenannten Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten, ohne dass es zu Einbußen hinsichtlich des angestrebten Selbstreinigungseffektes kommt. In der Regel wird die Gesamtmenge der üblichen Hilfsmittel einen Wert von 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller die Beschichtung bildenden Stoffe, nicht überschreiten.

**[0058]** Beispiele für Farbmittel sind anorganische und organische Pigmente sowie organische Farbstoffe. Diese sind im Handel als Pulver sowie als feste oder flüssige Pigmentpräparation erhältlich. Typische anorganische Pigmente

sind Titandioxid, Bariumsulfat, Zinkoxid, Eisenoxide, Ruß, Graphit. Typische organische Farbpigmente wie Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toudinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe enthalten. Gegebenenfalls verwendet man Pigmentgemische. Das Pigment sollte möglichst feinteilig vorliegen. Vorzugsweise haben die Pigmentteilchen eine Teilchengröße  $\leq 5 \mu\text{m}$ . Da die Farbmittel, sofern teilchenförmig, Teilchengrößen in den für die Komponente M angegebenen Bereichen aufweisen können, werden sie in diesen Fällen dem Bestandteil M zugerechnet. Farbgebende Bestandteile, die sich in der Polymermatrix lösen (Farbstoffe), werden den üblichen Hilfsmitteln zugerechnet und können in einer Menge von bis 20 Gew.-%, in der Beschichtung enthalten sein.

**[0059]** Als Flammschutzmittel für die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung können die dem Fachmann bekannten halogen- oder phosphorhaltigen Verbindungen, Aluminiumoxidhydrat, Zinkborat, Ammoniumphosphate, Antimonoxid, Magnesiumhydroxid sowie andere gebräuchliche Verbindungen oder deren Mischungen verwendet werden.

**[0060]** Mittel zur Einstellung des pH-Wertes sind die üblicherweise verwendeten anorganischen oder organischen, beispielsweise Ammoniak, Alkalimetallbasen wie Kalium- und Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumcarbonat, Alkylamine, wie Ethylamin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylamin und Mono-, Di- und Trialkanolamine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Aminomethylpropanol, Amino-methylpropanediol und Trishydroxymethylaminomethan sowie Gemische davon.

**[0061]** Geeignete oberflächenaktive Substanzen sind die üblicherweise zur Herstellung wässriger Polymerdispersionen verwendeten Emulgatoren, Polymertenside und Schutzkolloide. Die Emulgatoren können amphoter, neutraler, anionischer oder kationischer Natur sein. Geeignete Emulgatoren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus R. Heusch, "Emulsiones" in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-Rom, Kapitel 7. Beispiele für nicht-ionische Emulgatoren sind alkoxylierte Fette und Öle, z. B. Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate; Glycerinester, z. B. Glycerinmonostearat; Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate; Alkylphenolalkoxylate, z. B. Isononylphenolethoxylate; und Zuckertenside, z. B. Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester. Insbesondere verwendet man Fettalkoholethoxylate. Beispiele für geeignete anionische Emulgatoren sind Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Sulfosuccinate, Alkylsulfate und Alkylethersulfate, Alkylmethylestersulfonate sowie Gemische davon, vorzugsweise in Form der Natriumsalze. Beispiele für Polymertenside sind: Blockcopolymere wie Polyethylenoxid-blockpolypropylenoxid, Polystyrol-blockpolyethylenoxid, und AB-Kammpolymere, z.B. Polymethacryl-comb-polyethylenoxid und Copolymerisate von Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid, insbesondere Copolymerisate von Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise in neutralisierter Form, z. B. in Form der Natrium- oder der Ammoniumsalze. Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Gummi arabicum, Polyvinylalkohole und Polyvinylpyrrolidon. Der Anteil an oberflächenaktiven Substanzen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerbestandteile der Beschichtung, liegt in der Regel im Bereich von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

**[0062]** Geeignete Entschäumer sind beispielsweise höhere Alkohole, nichtionogene Acetylenverbindungen, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit nichtionogenen Bestandteilen sowie Oligosiloxane. In der Regel sollte die Menge an Entschäumer etwa 5 bis 20 Gew.-%, z.B. etwa 10 Gew.-% des Tensidanteils bzw. 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung ausmachen.

**[0063]** Geeignete Verdicker sind neben den vorgenannten Schutzkolloiden auch Gummi arabicum, Gelatine, Caseine, Stärke, Alginate, Polyether, Cellulose-Derivate wie Methyl-, Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethyl- u. Propylcellulose, Polyacrylsäure-Salze, wie das Natriumsalz oder das Ammoniumsalz der Polyacrylsäure, hydrophob modifizierte Polyurethane (Assoziativverdicker) sowie anorganische Verdickungsmittel wie Kieselsäure, sowie Gemische davon. Die Menge an Verdickungsmittel hängt naturgemäß von der gewünschten Rheologie der zur Beschichtung eingesetzten Beschichtungszusammensetzung ab und kann daher über einen weiten Bereich schwanken. Üblicherweise liegt sie bei 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

**[0064]** Gegebenenfalls enthält die Beschichtung zusätzlich Katalysatoren für die Nachvernetzung, übliche Mattierungsmittel wie Kieselsäurederivate oder übliche Hydrophobiermittel.

**[0065]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können nach den für die Beschichtung von Textilien üblichen Beschichtungsverfahren hergestellt werden, indem man eine Beschichtungszusammensetzung, welche die obengenannten Bestandteile enthält, in an sich bekannter Weise auf einen flächigen, textilen Träger, vorzugsweise in den oben angegebenen Mengen aufbringt und anschließend die dabei erhaltene feuchte Beschichtung verfestigt, z. B. indem man sie trocknet. Man kann zur Herstellung auch so vorgehen, dass man zunächst eine erste Beschichtungszusammensetzung, die das feinteilige Material M und das Bindemittel B in den oben angegebenen Mengenverhältnissen enthält, auf einen textilen Träger aufbringt, anschließend den ersten Auftrags trocknet und danach eine Beschichtungszusammensetzung auf den erstbeschichteten Träger aufbringt und erneut trocknet. Sofern als Bindemittel ein vernetz-

bares bzw. selbstvernetzendes Bindemittel als Komponente i) eingesetzt wird, umfasst das Verfestigen auch einen sogenannten "Kondensationsschritt", d. h. eine Vernetzungsphase. Der Kondensationsschritt bzw. die Vernetzung wird in der Regel durch Erwärmen des beschichteten Textils auf eine Temperatur oberhalb der Vernetzungstemperatur von i) ausgelöst. Die Vernetzungstemperatur liegt in der Regel oberhalb 150 °C und häufig oberhalb 160 °C. Der Kondensationsschritt kann mit dem Trocknungsschritt zusammenfallen und erfolgt vorzugsweise im Anschluss an die Trocknung.

[0066] Der Begriff "flächige textile Träger" bzw. "textiles Flächengebilde" umfasst sowohl Gewebe und Gewirke, die aus Garnen hergestellt werden, als auch nichtgewebte Vliesstoffe aus Fasern (nonwovens). Als Fasermaterialien kommen grundsätzlich alle für die Herstellung von Textilien üblicherweise eingesetzten Fasermaterialien in Betracht. Hierzu zählen Baumwolle, Wolle, Hanffaser, Sisalfasern, Flachs, Ramie, Polyacrylnitril, Polyesterfasern, Polyamidfasern, Viskose, Seide, Acetatfasern, Triacetatfasern, Aramidfasern und dergleichen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eignen sich besonders für textile Flächengebilde auf der Basis von Fasern wie Baumwolle, Wolle, Polyesterfasern, Polyamidfasern und deren Mischungen.

[0067] Vorteilhafterweise werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen wässrige Beschichtungszusammensetzungen eingesetzt. Hierdurch können, anders als in den Verfahren des Standes der Technik, größere Mengen an organischen Lösungsmitteln vermieden werden. Die Erfindung betrifft daher auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungen, umfassend das Aufbringen wenigstens einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung auf einen textilen Träger und anschließendes Trocknen des Auftrags, das dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Beschichtungszusammensetzung enthält:

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, wenigstens eines feinteiligen Materials, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 1 bis 100 µm aufweisen und
- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, Matrix-Bestandteile, umfassend:
  - i) als Komponente i wenigstens ein fluorfreies polymeres Bindemittel B, in Form einer wässrigen Dispersion und
  - ii) als Komponente ii wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs, wobei der Fluorgehalt der Komponente ii wenigstens 1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 2 Gew.-%, beträgt, in Form einer wässrigen Dispersion,
  - iii) gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix,

wobei das Gewichtsverhältnis von Bindemittel B zu Komponente ii im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt.

[0068] In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man so vor, dass man sukzessive eine erste wässrige Beschichtungszusammensetzung, die

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungszusammensetzung, wenigstens eines feinteiligen Materials, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen und
- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, wenigstens ein fluorfreies polymeres Bindemittel B, in Form einer wässrigen Dispersion, sowie Wasser und gegebenenfalls bis 10 Gew.-% bezogen auf das Bindemittel B übliche Hilfsmittel,

enthält, auf einen textilen Träger aufbringt, gegebenenfalls anschließend den ersten Auftrag trocknet und dann hierauf eine zweite Beschichtungszusammensetzung, die

- wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs (Komponente ii) in Form einer wässrigen Dispersion enthält, wobei der Fluorgehalt wenigstens 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an fluororganischem Polymer FP und gegebenenfalls dem Wachs, beträgt, in einer Menge aufbringt, dass das Gewichtsverhältnis von Bindemittel B zu der Gesamtmenge an fluororganischem Polymer FP und gegebenenfalls dem Wachs im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt, und anschließend erneut trocknet. Auf diese Weise erhält man eine erfindungsgemäße Beschichtung, die eine erste Schicht, welche im Wesentlichen aus dem feinteiligen Material M und dem fluorfreien polymeren Bindemittel B aufgebaut ist und die wenigstens eine auf der ersten Schicht angeordnete zweite Schicht, welche im Wesentlichen aus der Komponente ii aufgebaut ist, umfasst. In allen Fällen kann sich an die Trocknung der oben beschriebene "Kondensationsschritt" anschließen.

[0069] Die wässrigen Beschichtungszusammensetzungen sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie enthalten neben den oben erwähnten Bestandteilen naturgemäß auch ein wässriges Dispergiemedium.

Ihre Herstellung erfolgt in einfacher Weise durch Vermischen der einzelnen Bestandteile in dafür üblichen Mischvorrichtungen.

[0070] Unter einem wässrigen Dispergiernmedium versteht man hier und im Folgenden Wasser und Mischungen, die wenigstens 50 Vol.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Vol.-% Wasser und ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel Ketone, beispielsweise Aceton oder Methylethylketon, mit Wasser mischbare Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiol-1-n-propylether, 1,2-Butandiol-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykoldimethylether, Mono- oder Polyalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Glykol, Glycerin, Propylenglykol oder Polyethylenglykol, sowie Gemische davon. Bevorzugt ist Wasser alleiniges Dispergiernmedium (Wasseranteil > 95 Vol.-%).

[0071] Die Menge an Dispergiernmedium wird in der Regel so bemessen, dass die resultierende wässrige Zusammensetzung einen Feststoffgehalt von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise etwa 20 bis 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt etwa 45 bis 70 Gew.-% aufweist.

[0072] Dementsprechend werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Komponente i, umfassend wenigstens ein Polymer und gegebenenfalls einen Vernetzer, in Form ihrer wässrigen Dispersion eingesetzt. Polymer und Dispersion können auch als getrennte Formulierungen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden. Die Partikelgröße der Polymerteilchen in derartigen Dispersionen liegt in der Regel im Bereich von etwa 10 bis etwa 2000 nm, insbesondere im Bereich von 20 bis 1500 nm.

[0073] Die Komponente ii wird in der Regel ebenfalls als wässrige Dispersion oder wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden. Sofern eine zweischichtige Beschichtung erwünscht ist, kann man die Komponente ii auch als verdünnte wässrige Flotte mit einem Feststoffgehalt von 1 bis 10 Gew.-% einsetzen.

[0074] Das Aufbringen der Beschichtungszusammensetzungen erfolgt auf die für das Beschichten von Textilien üblichen Verfahren, z.B. durch Sprühen, Rollen, Drucken, Pflatschen, Rakeln, Streichen oder Foulardieren. Insbesondere können die Beschichtungszusammensetzungen als verdünnte Flotte, nach Zusatz von Schaummitteln als Schaum oder nach Zusatz von Verdickungsmitteln als Paste aufgetragen werden. Sprühverfahren sind ebenfalls möglich und ermöglichen einen sehr gleichmäßigen Auftrag der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

[0075] Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung beim Sprühverfahren liegt in der Regel im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%. Bevorzugt ist das Auftragen in Form einer Flotte oder Paste, wobei der Feststoffgehalt der Zusammensetzung dann vorzugsweise im Bereich von 15 bis 90 Gew.-%, insbesondere 25 bis 80 Gew.-% liegt.

[0076] Die Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung kann als Direktbeschichtung, d.h. das textile Flächengebilde wird direkt mit der Beschichtungszusammensetzung bestrichen, oder durch Umkehr- oder Transferbeschichtung erfolgen.

[0077] Vorzugsweise bringt man die Beschichtungszusammensetzungen als Paste oder Flotte im Direktverfahren durch Rakeln auf, beispielsweise durch Luft-, Gummituch- und Walzen-Rakeln. Vorteilhaft ist auch das Rotationssiebdruckbeschichtungs-, Pflatschen- oder Reverse-Roll-Coater-Verfahren. Bei sukzessivem Aufbringen der ersten und der zweiten Beschichtungszusammensetzung erfolgt das Aufbringen der wässrigen, die Komponente ii enthaltenden zweiten Zusammensetzung vorzugsweise durch Foulardieren einer verdünnten wässrigen Flotte der Komponente ii.

[0078] Gegebenenfalls kann man die wässrigen Beschichtungszusammensetzungen vor ihrem Aufbringen auf den textilen Träger filtrieren, um Agglomerate aus der Beschichtungszusammensetzung zu entfernen, die die Qualität der Beschichtung nachteilig beeinflussen würden.

[0079] Nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen, wässrigen Beschichtungszusammensetzung entfernt man das wässrige Dispergiernmittel. Das Trocknen erfolgt dann in der Regel unter Normaldruck bei Temperaturen oberhalb 100 °C, vorzugsweise im Bereich von etwa 130 bis 200 °C. Der Trockenvorgang nimmt in der Regel 30 Sekunden bis 5 Minuten in Anspruch. Aber auch längere Trocknungszeiten sind möglich. Bei sukzessivem Auftragen der ersten und der zweiten Beschichtung kann nach dem Aufbringen der ersten Beschichtung und vor dem Aufbringen der Komponente ii ein Trocknungsschritt erfolgen. Die Bedingungen hierfür sind analog den bereits beschriebenen Bedingungen. Die Verwendung eines selbstvernetzenden Bindemittels als Komponente i) wird man vorzugsweise zunächst der Trocknung unterhalb der Vernetzungstemperatur des Bindemittels, d. h. in der Regel die Temperaturen bis 160 °C, vorzugsweise bis 150 °C, durchführen, um flüchtige Bestandteile zu entfernen, und anschließend eine Vernetzung des Bindemittels (= Kondensationsschritt) bei Temperaturen oberhalb der Vernetzungstemperatur, z. B. bei Temperaturen im Bereich > 150 bis 240 °C, vorzugsweise > 160 bis 200 °C, auslösen. Trocknungs- und Kondensationsschritt können auch zusammenfallen. Trocknungsdauer und Vernetzungsdauer richten sich in an sich bekannter Weise nach Art und Menge des Auftrags und können vom Fachmann mittels Routineexperimenten bestimmt und optimiert werden. In allen Fällen kann die Trocknung bei konstanter Temperatur ( $\pm 10$  °C) erfolgen. Vorzugsweise erfolgt sie jedoch progressiv, d. h. mit zunehmender Temperatur, z.B. beginnend mit einer Temperatur  $T_1 \leq 100$  °C, z. B. 70 bis 100 °C, und endend mit einer Temperatur  $T_2 \geq 130$  °C, z. B. 130 bis 180 °C oder 120 bis 150 °C, je nachdem, ob ein separater Kondensationsschritt durchgeführt werden soll oder nicht.

[0080] Die erfindungsgemäß beschichteten textilen Flächengebilde werden von Wasser nicht oder nur in sehr ge-

ringem Ausmaß benetzt. Partikelförmige Verschmutzungen wie Ruß, Staub oder gar Tonerpigmente haften nur mäßig auf der beschichteten Seite der Flächegebilde und lassen sich mit Wasser ohne Einsatz von Detergenzien weitestgehend oder vollständig abspülen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind außerdem abriebfest, d.h. reibecht. Außerdem zeigen sie hervorragende oleophobe Eigenschaften. Zudem sind die Beschichtungen waschpermanente, d. h. sie verlieren die geringe Anschmutzneigung und den Selbstreinigungseffekt auch nach mehrfacher Wäsche (z. B. mit Vollwaschmittel bei 60 °C) nicht.

**[0081]** Die erfindungsgemäßen textilen Flächegebilde eignen sich somit zur Herstellung von textilen Gegenständen, bei denen solche Eigenschaften erwünscht sind, z. B. von Textilien in Regen- und Sportbekleidung, Schutzbekleidung, für textile Abdeckplanen, für Zelte, Schirme, Markisen, textile Tapeten, Tischdecken und dergleichen.

**[0082]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

#### I. Einsatzstoffe

##### **[0083]**

Polyurethandispersion PU1: Handelsübliche, 30 gew.-%ige, anionische, vernetzbare wässrige Polyesterurethandispersion mit einer Glasübergangstemperatur von -4 °C: ROTTA Coating BW 95871 der ROTTA GmbH in Mannheim.

Polyurethandispersion PU2: Handelsübliche, 50 gew.-%ige, kationische, vernetzbare, wässrige Polyesterurethandispersion mit einer Glasübergangstemperatur von -2 °C: ROTTA Coating WS 80525 der ROTTA GmbH in Mannheim.

Vernetzer: Handelsübliche 40 gew.-%ige wässrige Dispersion eines Isocyanat-Vernetzers mit reversibel blockierten Isocyanat-Gruppen: ROTAL 444 der ROTTA GmbH.

Fluorcarbonharz FP1: 30 gew.-%ige wässrige Dispersion eines Fluorpolymeren mit einpolymerisierten Monomeren der Formel A mit  $m = 7$  bis 8 und  $n = 2$  mit einem Anteil an organischem Fluor von etwa 11 Gew.-%, bezogen auf die Polymerbestandteile: DIPOLIT 481 der ROTTA GmbH in Mannheim.

Fluorcarbonharz FP2: 30 gew.-%ige wässrige Dispersion einer Mischung eines Fluorpolymeren mit einpolymerisierten Monomeren der Formel A mit  $m = 7$  bis 8 und  $n = 2$  und einem Paraffin-Wax-Extender mit einem Anteil an organischem Fluor von etwa 1,6 Gew.-%, bezogen auf die Polymerbestandteile: DIPOLIT 470 der ROTTA GmbH in Mannheim.

Quarzmehl: Quarzfeinstmehl (Mikro-Dorsilit 110) der Fa. Dorfner, mit folgender Korngrößenverteilung: 8 Gew.-% > 10 µm, 23 Gew.-% im Bereich 6 - 10 µm, 22 Gew.-% im Bereich 4 - 6 µm, 24 Gew.-% im Bereich 2 - 4 µm und 23 % der Partikel ist < 2 µm. Die gewichtsmittlere Korngröße beträgt 4,4 µm. Zusammensetzung: 98,5 Gew.-% Quarz, 1 Gew.-% Feldspat und 0,5 Gew.-% Restbestandteile.

Glaskugeln: Glaskugeln mit einem gewichtsmittleren Durchmesser von etwa 3,5 bis 7 µm (Spezifikation) worin 90 Gew.-% der Glaskugeln einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 19,3 µm aufweisen (nach DIN 4188).

Verdicker: 1 bis 2 gew.-%ige wässrige Hydroxyethylcellulose-Lösung.

Konservierungsmittel: Handelsübliche Isothiazolinverbindung: Mergal K9N, der Fa. Riedel de Hähn.

Entschäumer: 10 gew.-%ige wässrige Silikonemulsion Antifoam RD von der Fa. Dow Corning.

#### II. Zusammensetzungen:

Zusammensetzung Z1 (erfindungsgemäß):

**[0084]** 66 Gew.-Teile der wässrigen Polyurethan-Dispersion PU1 wurden mit 33 Gew.-Teilen eines 30 gew.-%igen Fluorcarbonharzes FP1 und 10 Gew.-Teilen des handelsüblichen Vernetzers unter Rühren bei Raumtemperatur 15 Minuten vermischt. Anschließend fügte man unter Rühren 60 Gew.-Teile Quarzmehl hinzu und ließ 30 Minuten nachrühren. Nach Zugabe von 0,5 - 1 Gew.-Teile Verdicker (wässrige Hydroxyethylcellulose-Lösung) stellte man mit Ammoniak/Wasser den pH-Wert auf 8 bis 9 ein. Die Viskosität der Zusammensetzung betrug etwa 6000 - 7000 mPas. Schließlich

wurden dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile handelsübliches Konservierungsmittel und 0,5 - 1 Gew.-Teile handelsüblicher Entschäumer zugesetzt. Nach einer Nachrührzeit von 15 Minuten war das Gemisch homogen.

Zusammensetzung Z2 (erfindungsgemäß):

**[0085]** 50 Gew.-Teile einer handelsüblichen, vernetzbaren wässrigen 50 gew.-%igen Polyurethan-Dispersion PU2 wurden mit 50 Gew.-Teilen des 30 gew.-%igen Fluorcarbonharzes FP1 15 Min. bei Raumtemperatur vermischt. Hierzu gab man unter Rühren 60 Gew.-Teile Glaskugeln und 0,5 - 1 Gew.-Teile Verdicker und stellte mit Ammoniak/Wasser auf pH-Wert 8 bis 9. Nach einer Nachrührzeit von 15 Min. wurden 0,5 Gew.-Teile Konservierungsmittel und 0,5 - 1 Gew.-Teile Entschäumer zugemischt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenität nachgerührt (ca. 15 Minuten). Die Viskosität lag im Bereich von 6000 - 7000 mPas.

Zusammensetzung Z3 (erfindungsgemäß):

**[0086]** Die Zusammensetzung Z3 besteht aus einer Beschichtungszusammensetzung 1 und einer Flotte für Fluorcarbonharz-Ausrüstung als Beschichtungszusammensetzung 2.

**[0087]** 60 Gew.-Teile Quarzfeinstmehl mit 60 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion PU2 unter Rühren bei Raumtemperatur 15 Min. vermischt. Nach Zugabe von 0,5 - 1 Gew.-Teile Verdicker stellte man mit Ammoniak/Wasser den pH-Wert auf 8 bis 9 ein. Die Viskosität des Gemisches betrug etwa 6000 - 7000 mPas. Schließlich wurden dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile Konservierungsmittel und 0,5 - 1 Gew.-Teile handelsüblicher Entschäumer zugesetzt. Nach einer Nachrührzeit von 15 Minuten war das Gemisch homogen.

**[0088]** Für die Flotte der Fluorcarbonharz-Ausrüstung wurde das, mit Wasser auf 40 g/l verdünnte Fluorcarbonharz FP1 eingesetzt.

Zusammensetzung Z4 (erfindungsgemäß) :

**[0089]** Die Zusammensetzung Z4 besteht aus einer ersten Beschichtungszusammensetzung und einer Fluorcarbonharz-Ausrüstung als zweite Beschichtungszusammensetzung.

**[0090]** 60 Gew.-Teile Quarzfeinstmehl mit 60 Gew.-Teile Polyurethan-Dispersion PU2 unter Rühren bei Raumtemperatur 15 Min. vermischt. Nach Zugabe von 0,5 - 1 Gew.-Teile Verdicker stellte man mit Ammoniak/Wasser den pH-Wert auf 8 bis 9 ein. Die Viskosität des Gemisches betrug etwa 6000 - 7000 mPas. Schließlich wurden dem Gemisch 0,5 Gew.-Teile Konservierungsmittel und 0,5 - 1 Gew.-Teile handelsüblicher Entschäumer zugesetzt. Nach einer Nachrührzeit von 15 Minuten war das Gemisch homogen.

**[0091]** Für die Flotte der Fluorcarbonharz-Ausrüstung wurde die mit Wasser auf 40 g/l verdünnte Fluorcarbonharz-Dispersion FP2 eingesetzt.

Zusammensetzung ZV1 (Vergleich):

**[0092]** Analog Zusammensetzung Z2 stellte man eine Beschichtungszusammensetzung her, wobei man jedoch auf die Zusetzung von dem 30 gew.-%igen Fluorcarbonharz FP1 (DIPOLIT 481) verzichtete und statt dessen eine Mischung aus 60 Gew.-Teile Quarzfeinstmehl und 60 Gew.-Teile der Polyurethan-Dispersion PU2 verwendete.

Zusammensetzung ZV2 (Vergleich) :

**[0093]** Analog Zusammensetzung Z2 stellte man eine Beschichtungszusammensetzung her, wobei man jedoch auf den Zusatz der Polyurethan-Dispersion verzichtete und statt dessen 60 Gew.-Teile Glaskugeln mit 100 Gew.-Teile der 30 gew.-%igen wässrigen Dispersion des Fluorcarbonharzes FP1 vermischte.

Zusammensetzung ZV3 (Vergleich):

**[0094]** Bei der Vergleichszusammensetzung ZV3 handelt es sich um die 30 gew.-%ige wässrige Dispersion des Fluorcarbonharzes FP1 ohne weitere Zusätze.

III. Anwendungsbeispiele:

Beispiel 1:

**[0095]** Nach einer Kontrolle der einzuhaltenden Viskosität von 6000 - 7000 mPas wurde die Beschichtungszusam-

mensetzung Z1 auf einer Baumwoll-Hämmerle Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> als Einstrichbeschichtung mit einer Luftrake aufgetragen. Der Auftrag erfolgte in einer Menge, dass eine trockene Beschichtung in einer Auflage etwa 100 g/m<sup>2</sup> resultierte. Nach dem Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung trocknete man 2 Minuten bei 150 °C.

Beispiel 2:

[0096] In zu Beispiel 1 analoger Weise wurde die Zusammensetzung Z2 auf Baumwoll-Hämmerle Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> aufgebracht. Hierbei resultierte eine Auflage von etwa 101 g/m<sup>2</sup>.

Beispiel 3:

[0097] Zunächst wurde die erste Beschichtungszusammensetzung von Zusammensetzung Z3 analog zu Beispiel 1 auf Baumwoll-Hämmele Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die resultierende Auflage in der ersten Schicht betrug etwa 100 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde die verdünnte Fluorcarbonharzflotte auffoulardiert und 2 Minuten bei 160 °C getrocknet. Die Auflage der Fluorcarbonharzschicht ergab sich bei einer Flottenaufnahme von 100 % zu etwa 1,2 g/m<sup>2</sup>.

Beispiel 4:

[0098] Analog zu Beispiel 3 wurde die erste Beschichtungszusammensetzung von Z3 auf Baumwoll-Hämmele Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> aufgebracht. Die resultierende Auflage betrug 100 g/m<sup>2</sup>. Die Fluorcarbonharzflotte wurde jedoch als unverdünnte, 30 gew.-%igen Dispersion auffoulardiert und 2 Minuten bei 160 °C getrocknet. Die Auflage der Fluorcarbonharzschicht ergab sich bei einer Flottenaufnahme von 100 % zu etwa 30 g/m<sup>2</sup>.

Beispiel 5:

[0099] Die Beschichtungszusammensetzung von Z4 wurde analog zu Beispiel 3 auf Baumwoll-Hämmele Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die resultierende Auflage in der ersten Schicht betrug etwa 100 g/m<sup>2</sup>. Die Auflage an Fluorcarbonharz/Extenderschicht ergab sich bei einer Flottenaufnahme von 100 % zu ca. 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Beispiel 6:

[0100] Ein mit einem Fluorcarbonharz behandeltes Polyamidgewebe (Flächengewicht 135 g/m<sup>2</sup> (Fluorcarbonharz 0,4 bis 0,6 g/m<sup>2</sup>)) wurde analog Beispiel 3 zunächst mit der ersten Beschichtungszusammensetzung von Z3 beschichtet. Der resultierende Auftrag betrug 43 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde die verdünnte Fluorcarbonharzflotte auffoulardiert. Die Auflage der Fluorcarbonharzschicht lag bei etwa 1,2 g/m<sup>2</sup>.

Vergleichsbeispiel 1:

[0101] In zu Beispiel 1 analoger Weise wurde die Zusammensetzung ZV1 auf Baumwoll-Hämmele Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> aufgebracht. Hierbei resultierte eine Auflage von ca. 100 g/m<sup>2</sup>.

Vergleichsbeispiel 2:

[0102] In zu Beispiel 1 analoger Weise wurde die Zusammensetzung ZV2 auf Baumwoll-Hämmele Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> aufgebracht. Hierbei resultierte eine Auflage von ca. 100 g/m<sup>2</sup>.

Vergleichsbeispiel 3:

[0103] Die Zusammensetzung der Ausrüstung ZV3 wurde auf Baumwoll-Hämmele Ware mit einem Flächengewicht von 122 g/m<sup>2</sup> auffoulardiert. Bei einer Flottenaufnahme von 100 % resultierte eine Auflage an Fluorcarbonharz von etwa 24 g/m<sup>2</sup>.



IV. Anwendungstechnische Prüfung:

*Hydrophobie:*

5 [0104] Spraytest DIN 53888 (Noten 0 bis 100 = bestes)

*Oleophobie:*

10 [0105] Ölwert AATCC 118/1983 (Noten 0 bis 8 = bestes)

*Anschmutzung und Reinigung (3M-Trockenanschmutztest):*

15 [0106] Prüfung Anschmutzung: 3M-Trockenanschmutztest mit Toner  
Prüfung Reinigung: Abspülen des Musterstreifens mit 5 ml Sprühwasser. Die Benotung erfolgt durch visuelle Beurteilung des Musters (0% = weiß = bestes, 100% = schwarz).

*Abriebfestigkeit:*

20 [0107]

Prüfung: Scrub-Test (1000 Touren, 1 kg Belastung)  
Gerät: FLEXOMETRE TYPE SCRUBB, DIN NFG37110 oder SNV 18498

*Reibechtheit*

25 [0108]

Prüfung: DIN 54021 (Crockmeter, Noten 1 bis 5 = bestes)

30 [0109] Die Prüfung wird an angefärbten beschichteten Mustern (1% Helizarin-Blau BT in der Beschichtungspaste) durchgeführt.

[0110] Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung für die Beispiele 1 - 5 bzw. Vergleichsbeispiele 1 - 3 sind in der Tabelle 1 angegeben.

35 [0111] Das nach Beispiel 6 beschichtete Gewebe wurde mit handelsüblichem Graphitöl angeschmutzt, indem man Graphitöl auf die beschichtete Seite des Gewebes aufbrachte, anschließend die beschmutzte Seite 4 h mit 1 kg belastete und den Schmutz noch weitere 16 h einwirken ließ. Zu Vergleichszwecken wurde das unbeschichtete, jedoch mit Fluorcarbonharz behandelte Gewebe in gleicher Weise angeschmutzt.

40 [0112] Anschließend wurden beide Proben in einer Haushaltswäsche (Miele WFK 2801; Normalprogramm 60 °C) mit einem Vollwaschmittel (Burti, 280 ml für normal verschmutzte Wäsche) gewaschen. Die erfindungsgemäße Probe ließ sich vollständig reinigen, während die unbeschichtete Vergleichsprobe nach der Wäsche starke Schmutzflecken aufwies. Zum Nachweis der Waschpermanenz wurde die erfindungsgemäße Probe weitere dreimal in der oben beschriebenen Weise gewaschen und erneut in der oben beschriebenen Weise mit Graphitöl angeschmutzt. Eine weitere Wäsche in der oben beschriebenen Weise führte zu einer vollständigen Reinigung der Probe, ohne dass Schmutzreste zu erkennen waren.

45

50

55

Tabelle 1:

Beispiel	Spraytest	Ölwert	Anschmutzung	Reinigung (Restschmutz)	Scrub-Test	Reibechtheit
1	100	7	60 %	0 %	gut, Abrieb 30 %	3
2	100	7	70 %	10 %	gut, Abrieb 10 %	3
3	100	6/7	60 %	5 %	gut, Abrieb 30 %	3
4	100	7	70 %	5 %	gut, Abrieb 10 %	3
5	100	6	60 %	10 %	gut, Abrieb 30 %	
V1	50	0	50 %	20 %	mittel, Abrieb 40 %	3
V2	100	7	60 %	0 %	schlecht, Abrieb 90 %	
V3	100	6	80 %	60 %		

## Patentansprüche

1. Textiles Flächengebilde, umfassend einen flächigen textilen Träger, und wenigstens eine auf dem Träger angebrachte Beschichtung, die aufgebaut ist aus:

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, wenigstens eines feinteiligen Materials M, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen und
- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, eine Matrix, umfassend:

- i) als Komponente i wenigstens ein fluorfreies, konventionelles polymeres Bindemittel B,
- ii) als Komponente ii) wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs, wobei der Fluorgehalt der Komponente ii wenigstens 1 Gew.-%, beträgt,
- iii) gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente i zu Komponente ii im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt.

2. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 1, worin die Beschichtung eine Stärke von wenigstens 10 g/m<sup>2</sup> aufweist.

3. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 1 oder 2, worin die Beschichtung die Komponente ii in einer Auflage von mindestens 0,2 g/m<sup>2</sup> enthält.

4. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Beschichtung das feinteilige Material M in einer Menge von wenigstens 10 g/m<sup>2</sup> enthält.

5. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 1 oder 2, worin die Beschichtung die Komponente i in einer Menge von wenigstens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung enthält.

6. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das fluorfreie polymere Bindemittel B eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -40 bis +100°C aufweist.

7. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das fluorfreie polymere Bindemittel B ein Polyurethanharz ist.

8. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das fluororganische Polymer FP als fluororganischen Bestandteil Fluorkohlenwasserstoffgruppen der Formel I:



worin m für 2 bis 10 und n für 0 bis 5 stehen, aufweist.

9. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Beschichtung eine erste Schicht, die im Wesentlichen aus dem feinteiligen Material M und dem fluorfreien polymeren Bindemittel B aufgebaut ist, und wenigstens eine auf der ersten Schicht angeordnete zweite Schicht, die im Wesentlichen aus der Komponente ii aufgebaut ist, umfasst.

10. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 9, worin die zweite Schicht eine Auflage von wenigstens 0,2 g/m<sup>2</sup> aufweist.

11. Verfahren zur Herstellung eines textilen Flächengebildes nach einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend das Aufbringen wenigstens einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung auf einen textilen Träger und anschließendes Trocknen des Auftrags, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Beschichtungszusammensetzung enthält:

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, wenigstens eines feinteiligen Materials, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen und

- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, Matrix-Bestandteile, umfassend:

- i) als Komponente i wenigstens ein fluorfreies polymeres Bindemittel B, in Form einer wässrigen Dispersion und
- ii) als Komponente ii wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs, wobei der Fluorgehalt der Komponente ii wenigstens 1 Gew.-% beträgt, in Form einer wässrigen Dispersion,
- iii) gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix,

wobei das Gewichtsverhältnis von Bindemittel B zu Komponente ii im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt.

12. Verfahren zur Herstellung eines textilen Flächengebildes nach Anspruch 9 oder 10, durch sukzessives Aufbringen einer ersten wässrigen Beschichtungszusammensetzung auf einen textilen Träger, gegebenenfalls anschließendes Trocknen des ersten Auftrags und Aufbringen einer zweiten Beschichtungszusammensetzung und erneutes anschließendes Trocknen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Beschichtungszusammensetzung enthält:

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungszusammensetzung, wenigstens eines feinteiligen Materials, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen und

- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, wenigstens ein fluorfreies polymeres Bindemittel B, in-Form einer wässrigen Dispersion, sowie Wasser

und gegebenenfalls übliche Hilfsmittel in einer Menge bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel B, und die zweite Beschichtungszusammensetzung wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs (Komponente ii) in Form einer wässrigen Dispersion enthält, wobei der Fluorgehalt wenigstens 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an fluororganischem Polymer FP und gegebenenfalls dem Wachs, beträgt,

wobei die erste und die zweite Beschichtungszusammensetzung in einem Mengenverhältnis aufgebracht werden dass das Gewichtsverhältnis von Bindemittel B zu der Gesamtmenge an fluororganischem Polymer FP und gegebenenfalls dem Wachs im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt.

13. Beschichtungszusammensetzung enthaltend:

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, wenigstens eines feinteiligen Materials, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen und

- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, polymere Bestandteile, umfassend:

- i) als Komponente i wenigstens ein fluorfreies polymeres Bindemittel B, in Form einer wässrigen Dispersion und

- ii) als Komponente ii wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs,

- wobei der Fluorgehalt der Komponente ii wenigstens 1 Gew.-% beträgt, in Form einer wässrigen Dispersion,

- iii) sowie Wasser und gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel B, übliche Hilfsstoffe,

wobei das Gewichtsverhältnis von Bindemittel B zu Komponente ii im Bereich von 1:2 bis 100:1 liegt.

14. Beschichtungszusammensetzung in Form einer 2-Komponentenzusammensetzung umfassend:

a) eine erste wässrige Beschichtungszusammensetzung, die

- 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der ersten Beschichtungszusammensetzung, wenigstens eines feinteiligen Materials, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 100 µm aufweisen, und

- 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung, wenigstens ein fluorfreies polymeres Bindemittel B, in Form einer wässrigen Dispersion, sowie Wasser und gegebenenfalls bis 10

Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel B, übliche Hilfsmittel und

b) eine zweite wässrige Beschichtungszusammensetzung, die wenigstens ein fluororganisches Polymer FP oder eine Mischung davon mit einem hydrophoben Wachs in Form einer wässrigen Dispersion enthält, wobei der Fluorgehalt wenigstens 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an fluororganischem Polymer FP und gegebenenfalls dem Wachs, wobei das Mengenverhältnis von erster und zweiter Beschichtungszusammensetzung ein Gewichtsverhältnis von Bindemittel B zu der Gesamtmenge aus fluororganischem Polymer FP und gegebenenfalls dem Wachs, im Bereich von 1:2 bis 100:1 gewährleistet.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 01 7662

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 695 488 A (HISAMOTO IWAO ET AL) 22. September 1987 (1987-09-22) * Spalte 1, Zeile 30 - Zeile 42; Ansprüche; Beispiele *	1-8, 11, 13	D06N3/04 D06N3/14 D06N3/18 D06N3/00 D06M15/256 D06M15/564
A	US 3 503 915 A (PETERSON RICHARD L.) 31. März 1970 (1970-03-31) * Spalte 3, Zeile 31 - Spalte 4, Zeile 69; Ansprüche *	1-8, 11, 13	
A	US 5 753 569 A (MICHELS GISBERT ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) * Ansprüche 1, 2 *	1-8, 11, 13	
A	US 6 130 298 A (USUGAYA MITSUHIRO ET AL) 10. Oktober 2000 (2000-10-10) * Ansprüche *	1-8, 11, 13	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-165313 XP002187376 & JP 61 097476 A (TORAY IND INC), 15. Mai 1986 (1986-05-15) * Zusammenfassung *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)  D06N D06M
A	US 5 948 480 A (MURPHY PETER MICHAEL) 7. September 1999 (1999-09-07) * Spalte 5, Zeile 49 - Spalte 6, Zeile 18; Ansprüche *	1-14	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenent <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. November 2002</b>	Prüfer <b>Pamies Olle, S</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPSC FORM 1503 03 02 (P) 0001



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 01 7662

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InLCI.7)
D, A	DATABASE WPI Section Ch. Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1996-073058 XP002187377 & JP 07 328532 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) 19. Dezember 1995 (1995-12-19) * Zusammenfassung *	1,13	
A	DATABASE WPI Section Ch. Week 200012 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 2000-130641 XP002187378 & JP 2000 001649 A (SK KAKEN KK), 7. Januar 2000 (2000-01-07) * Zusammenfassung *	1,13	
A	US 4 312 907 A (HIRAOKA YOSHIJI ET AL) 26. Januar 1982 (1982-01-26) * Spalte 2, Zeile 27 - Spalte 5, Zeile 65; Abbildung 3 *	1,11,13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InLCI.7)
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>4. November 2002</b>	Prüfer <b>Pamies Oille, S</b>
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1533.03.82 (P44C03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02.01 7662

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4695488 A	22-09-1987	CN 86101422 A ,B	24-09-1986
		DE 3686495 D1	01-10-1992
		DE 3686495 T2	04-03-1993
		EP 0195323 A2	24-09-1986
		JP 1719176 C	14-12-1992
		JP 4003788 B	24-01-1992
		JP 62007782 A	14-01-1987
		KR 9502240 B1	15-03-1995
US 3503915 A	31-03-1970	DE 1619121 A1	13-08-1970
		FR 1546627 A	22-11-1968
		GB 1211014 A	04-11-1970
		JP 51025520 B	31-07-1976
US 5753569 A	19-05-1998	DE 4441982 A1	30-05-1996
		EP 0713939 A2	29-05-1996
		JP 8243480 A	24-09-1996
		US 5872180 A	16-02-1999
US 6130298 A	10-10-2000	WO 9743481 A1	20-11-1997
JP 61097476 A	15-05-1986	KEINE	
US 5948480 A	07-09-1999	AU 735478 B2	12-07-2001
		AU 6584998 A	22-10-1998
		EP 0972106 A1	19-01-2000
		JP 2001519859 T	23-10-2001
		WO 9844186 A1	08-10-1998
JP 7328532 A	19-12-1995	KEINE	
JP 2000001649 A	07-01-2000	KEINE	
US 4312907 A	26-01-1982	JP 56017256 A	19-02-1981
		JP 56020679 A	26-02-1981
		JP 57054586 B	18-11-1982
		JP 1294747 C	26-12-1985
		JP 56037370 A	11-04-1981
		JP 60018354 B	09-05-1985
		AU 525922 B2	09-12-1982
		AU 5650080 A	22-01-1981
		CA 1137364 A1	14-12-1982
		DE 3010061 A1	22-01-1981
		DE 3050412 A1	29-07-1982
		DE 8007155 U1	14-02-1985
		FR 2461583 A1	06-02-1981

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 01 7662

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4312907      A	GB	2053733 A , B	11-02-1981

EPO FORM P481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82